

# A Rigorously Spin-Adapted and Spin-Complete Coupled Cluster Method for Arbitrary High-Spin Open-Shell States

Nils Herrmann

2022

## Abstract

One of the requirements placed on accurate methods in the framework of quantum chemistry is their ability to treat open-shell systems. Such systems contain unpaired electrons and play an important role in many chemical fields and phenomena.

One of the most prominent approaches in wave function theory is the coupled cluster (CC) method. Standard – spin orbital based – CC wave functions of open-shell references are known to be spin-contaminated. A promising technique to remove spin contamination and reduce computational efforts is the employment of spin-free – also called spin-adapted – substitution operators. This thesis covers the (I) conceptualization and derivation, (II) analysis, and (III) implementation of a general spin-adapted and spin-complete (SASC) CC approach for arbitrary high-spin states. In comparison to literature-known approaches and implementations, the presented scheme is guaranteed to span complete spin spaces for arbitrary spin quantum numbers and truncated cluster operators.

The thesis is divided according to parts (I) to (III). Part (I) covers the generation of general sets of SASC substitution operators denoted by  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$ . It introduces a scheme based on Löwdin’s projection operator method for spin

eigenfunction generation to ensure both linear independence and completeness of the generated operators. In part (II), the quality of the operators  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  in consecutive configuration interaction (CI) and CC calculations in terms of the amount of recovered correlation energy and the wave function overlap to full CI is analyzed. It was found that the operators  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  produce optimal results compared to (i) different operator sets spanning identical linear spaces, (ii) orthogonalized operator sets, and (iii) operator sets of different spin completeness levels. Therefore, the operators  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  were used to derive correctly scaling (factorized) equations throughout part (III). These equations were generated in a black box procedure using Wick's theorem and Goldstone diagrams specially adapted to the SASC framework. An implementation of SASC-CCSD is successfully applied to several small molecular systems. These show a small beneficial impact on the correlation energy compared to spin orbital CCSD.

## Kurzzusammenfassung

Eine der Anforderungen, die an genaue Methoden im Rahmen der Quantenchemie gestellt werden, ist die Fähigkeit, Systeme mit offenen Schalen zu behandeln. Solche Systeme enthalten ungepaarte Elektronen und spielen in vielen chemischen Bereichen und Phänomenen eine wichtige Rolle.

Einer der bekanntesten Ansätze in der Wellenfunktionstheorie ist die Coupled-Cluster-Methode (CC). Herkömmliche CC-Wellenfunktionen offenschaliger Referenzen, die auf Spin-Orbitalen basieren, sind bekanntermaßen Spin-verunreinigt. Eine vielversprechende Technik zur Beseitigung der Spin-Kontamination und zur Verringerung des Rechenaufwands ist die Verwendung von Spin-freien bzw. Spin-adaptierten Substitutionsoperatoren. Diese Arbeit umfasst die (I) Konzeptualisierung und Herleitung, (II) Analyse und (III) Implementierung eines allgemeinen Spin-adaptierten und Spin-vollständigen (SASC) CC-Ansatzes für beliebige High-Spin-Zustände. Im Vergleich zu Literatur-bekanntem Ansätzen und Implementierungen garantiert das vorgestellte Schema vollständig aufgespannte Spin-Räume für beliebige Spin-Quantenzahlen und abgebrochene Cluster-Operatoren.

Die Dissertation ist entsprechend der Abschnitte (I) bis (III) aufgeteilt. Abschnitt (I) befasst sich mit der Generierung allgemeiner SASC-Substitutionsoperatoren, die mit  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  bezeichnet werden. Es wird ein Schema eingeführt, das auf Löwdins Projektionsoperator-Methode für die Generierung von Spin-Eigenfunktionen basiert, um sowohl lineare Unabhängigkeit als auch Vollständigkeit der generierten Operatoren zu gewährleisten. In Teil (II) wird die Qualität der Operatoren  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  in Configuration-Interaction (CI) und CC-Berechnungen hinsichtlich der Menge an wiedergewonnener Korrelationsenergie und des Wellenfunktionsüberlapps im Vergleich zu Full-CI analysiert. Es wurde festgestellt, dass die Operatoren  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  im Vergleich zu (i) verschiedenen Operatoren, die identische lineare Räume aufspannen, (ii) orthogonalisierten Operatoren und (iii) Operatoren verschiedener Spin-Vollständigkeitsgrade optimale Ergebnisse liefern. Daher wurden die Operatoren  $\hat{\mathbb{E}}_{\text{Löw}}$  zur Ableitung korrekt skalierender (faktorisierter) Gleichungen in Teil (III) verwendet. Diese Gleichungen wurden in einem Black-Box-Verfahren unter Ver-

wendung des Wick-Theorems und speziell an den SASC-Rahmen angepasster Goldstone-Diagramme erzeugt. Eine Implementierung von SASC-CCSD wurde erfolgreich auf mehrere kleine molekulare Testsysteme angewendet. Diese zeigen eine geringe positive Auswirkung auf die Korrelationsenergie im Vergleich zur Spin-Orbital-CCSD.